



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/48, 7/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/24408 (43) Date de publication internationale: 11 juin 1998 (11.06.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02189</p> <p>(22) Date de dépôt international: 3 décembre 1997 (03.12.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/14867 4 décembre 1996 (04.12.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GUERIN, Gilles [FR/FR]; 17, avenue Edouard Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). LARREY, Marie-Dominique [FR/FR]; 88, boulevard Voltaire, F-75011 Paris (FR). NABAVI, Minou [FR/FR]; 6, place Denfert Rochereau, F-75014 Paris (FR). RICCA, Jean-Marc [FR/FR]; 16, avenue Michel Bizot, F-75012 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: AQUEOUS COSMETIC COMPOSITIONS WITH BASE OF NON-VOLATILE INSOLUBLE SILICON, STABILISED BY A SUCCINOGLYCAN</p> <p>(54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES AQUEUSES A BASE DE SILICONES INSOLUBLES NON VOLATILS, STABILISEES PAR UN SUCCINOGLYCANE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns an aqueous cosmetic composition for the hair and/or the skin, containing at least a surfactant, at least a water insoluble and non-volatile organopolysiloxane and a stabilising succinoglycan. It can be obtained by preparing a stabilised concentrated aqueous pre-emulsion of the water insoluble and non-volatile silicon using at least a surfactant and part of the total amount of succinoglycan present in the cosmetic composition, then introducing this stabilised pre-emulsion in the aqueous medium containing the remaining part of the succinoglycan. The invention also concerns the use of at least a succinoglycan as stabilising agent of the aqueous cosmetic compositions containing at least a water insoluble and non-volatile silicon and at least a surfactant. The invention further concerns aqueous cosmetic compositions containing at least a water insoluble and non-volatile silicon and at least a surfactant, by adding at least a succinoglycan to said compositions.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composition cosmétique aqueuse pour le cheveu et/ou la peau, comprenant au moins un agent tensioactif, au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil et un succinoglycane stabilisant. Elle peut être obtenue par préparation d'une préémulsion aqueuse concentrée stabilisée du silicone non hydrosoluble et non volatil à l'aide d'au moins un agent tensioactif et d'une partie de la quantité totale de succinoglycane présent dans la composition cosmétique, puis introduction de cette préémulsion stabilisée dans le milieu aqueux comprenant la partie restante de succinoglycane. Utilisation d'au moins un succinoglycane comme agent de stabilisation des compositions cosmétiques aqueuses comprenant au moins un silicone non hydrosoluble et non volatil et au moins un agent tensioactif. Procédé de stabilisation des compositions cosmétiques aqueuses comprenant au moins un silicone non hydrosoluble et non volatil et au moins un agent tensioactif, par addition d'au moins un succinoglycane auxdites compositions.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITIONS COSMETIQUES AQUEUSES A BASE DE SILICONES INSOLUBLES NON VOLATILS, STABILISEES PAR UN SUCCINOGLYCANE

La présente invention a pour objet des compositions cosmétiques aqueuses à
5 effet conditionneur à base de silicone insoluble non volatil, stabilisées par un
succinoglycane, leur procédé de préparation, et l'utilisation d'un succinoglycane comme
agent de stabilisation des compositions cosmétiques aqueuses à effet conditionneur à
base de silicone insoluble non volatil.

Le cheveu ou le corps humain se salissent au contact de la pollution
10 atmosphérique et dans une plus large mesure par des sécrétions naturelles comme le
sébum. Ce phénomène nécessite un nettoyage fréquent de la peau et des cheveux à
l'aide de compositions cosmétiques. Si les propriétés détergentes de celles-ci se
révèlent souvent largement satisfaisantes, des lavages fréquents et répétés ont
toutefois pour effet de laisser le cheveu dans un état qui nécessite un traitement
15 complémentaire. Différentes solutions ont été proposées pour remédier à ce problème,
allant de l'usage d'agents conditionneurs inclus dans la formulation cosmétique jusqu'au
développement de produits spécifiques utilisés en post traitement.

Une solution globalement satisfaisante fait appel à l'emploi de dérivés de silicone dans
le shampoing comme décrit dans GB-A-849433. Une difficulté de base a été la
20 stabilisation des particules de silicone en milieu shampoing ; une solution proposée a
été l'emploi de gomme xanthane comme décrit dans US-A-4,788,006.

Cette solution nécessite néanmoins l'emploi de quantités relativement importantes de
gomme xanthane, de 0,4 à 5% par rapport à la formulation, pouvant provoquer des
problèmes de viscosité trop importante du système, d'incompatibilité avec divers
25 ingrédients, de stabilité à pH acide lorsque la formulation contient des hydroxyacides, ou
de contribution négative à l'aspect sensoriel de la formulation, en particulier en terme de
toucher cosmétique.

La présente invention a pour objet une composition cosmétique aqueuse pour le
cheveu et/ou la peau, comprenant au moins un agent tensioactif, au moins un
30 organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil et un agent stabilisant biopolymère,
ladite composition étant caractérisée en ce que ledit agent stabilisant biopolymère est
un succinoglycane.

Pour une bonne réalisation de l'invention, ladite composition peut comprendre
- de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au
35 moins un agent tensioactif
- de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10 % en poids,
d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil

- et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids d'un succinoglycane.

Lesdits agents tensioactifs sont mis en oeuvre pour disperser, émulsionner, solubiliser, stabiliser divers composés utilisés notamment pour leurs propriétés
5 émollientes ou humectantes.

Les agents tensioactifs pouvant être présents dans la composition cosmétique de l'invention, peuvent être de type anionique, non-ionique, cationique, zwitterionique ou amphotère ; on peut citer à titre d'exemples, des

agents tensio-actifs anioniques tels que

10 . les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine,
15 diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en $C_{14}-C_{16}$;

. les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$ et tout particulièrement en $C_{12}-C_{18}$, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que
20 ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule $RCNHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus,
25 ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

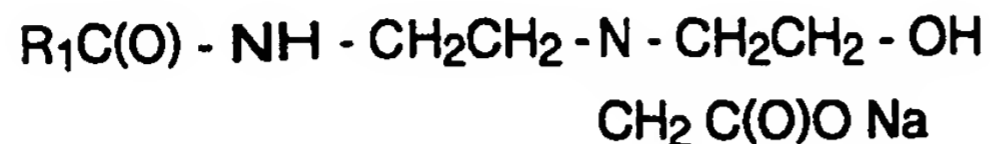
. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$, les alkylbenzènesulfonates en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans
30 GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
35

agents tensio-actifs non-ioniques tels que

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
- 5 . les glucosamides, glucamides ;
- . les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966)
- . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp.,
- 10 NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Co.
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- 15 . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 et leurs dérivés polyoxyalkylénés ;
- . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀
- . les acides gras éthoxylés
- 20 . les amides, amines, amidoamines éthoxylées
- agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques tels que
- * ceux de type bétaine comme
- les bétaines
- 25
$$R_1 R_2 R_3 \overset{+}{N} R_4 C(O)O^-$$
- les sulfo-bétaines
- $$R_1 R_2 R_3 \overset{+}{N} R_4 SO_3^-$$
- 30 • les amidoalkylbétaines
- $$R_1 C(O) - NH R_2 \overset{+}{N} (R_3 R_4) R_5 C(O)O^-$$
- et les sulfo-bétaines
- 35
$$R_1 C(O) - NH R_2 \overset{+}{N} (R_3 R_4) R_5 SO_3^-$$
- formules dans lesquelles les radicaux R₁ représente un radical alkyle ou alcényle de 10 à 24 atomes de carbone, R₂, R₃, R₄, et R₅ identiques ou différents représentent un radical alkyle ou alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
- *les alkylsultaines
- 40 * les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines,

* les cocoamphoacétates et cocoamphodiacétates répondant plus généralement à la formule



5 dans laquelle R_1 a la signification ci-dessus et représente le plus souvent des chaînes coco et lauryle.

* les alkylampho-propionates ou -dipropionates,

* les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL[®] commercialisé par RHONE-POULENC, AMPHOLAC 7T/X[®] et AMPHOLAC 7C/X[®] commercialisés par
10 BEROL NOBEL.

Parmi les organopolysiloxanes non hydrosolubles et non volatils (appelés également par la suite "silicones non hydrosolubles et non volatils") présents dans les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention, on peut citer les huiles, gommes ou résines polyalkylsiloxanes, polyarylsiloxanes, polyalkylarylsiloxanes, ou leurs dérivés
15 fonctionnalisés non hydrosolubles, ou leurs mélanges, non volatils.

Lesdits organopolysiloxanes sont considérés comme non hydrosolubles et non volatils, lorsque leur solubilité dans l'eau est inférieure à 50g/litre et leur viscosité intrinsèque d'au moins 3000 mPa.s. à 25°C.

A titre d'exemples d'organopolysiloxanes ou silicones non hydrosolubles et non volatils, on peut citer des gommes silicones comme par exemple la gomme diphenyl dimethicone commercialisée par la société Rhône-Poulenc, et de préférence les polydimethylsiloxanes présentant une viscosité au moins égale à 600000 mPa.s. à 25°C, et de façon encore plus préférentielle, ceux d'une viscosité supérieure à 2000000 mPa.s. à 25°C, tels que la Mirasil DM 500000[®] commercialisée par la société Rhône-
20 Poulenc.

Les succinoglycanes sont des biopolymères de nature anioniques, dont le motif de base contient du glucose, du galactose et un reste succinyle ; ils sont décrits dans les demandes de brevet européen EP-A-351 303 et 40 445, ainsi que dans Carbohydrate Research, 73 (1979) pp.159-168, de Clarence A. Knutson ; ils peuvent être obtenus par
30 fermentation microbienne d'un milieu comportant une source de carbone, au moyen d'un microorganisme appartenant au genre *Arthrobacter*, tel que *Arthrobacter stabilis*, en particulier la souche *Arthrobacter stabilis* NRRL-B-1973, au genre *Agrobacterium*, tels *Agrobacterium tumefaciens*, *Agrobacterium radiobacter* ou , *Agrobacterium rhizogenes*, au genre *Rhizobium*, en particulier *Rhizobium meliloti* et *Rhizobium trifoli*, au
35 genre *Alcaligenes* tel *Alcaligenes faecalis*, en particulier la variété myxogenes ou au genre *Pseudomonas*, en particulier les souches *Pseudomonas* sp. NCIB 11264 et NCIB 11592 ; parmi ces succinoglycanes, on peut tout particulièrement citer les gommes rhéozan, commercialisées par Rhône-Poulenc, décrites dans la demande de brevet

européen EP-A-351 303, et obtenues par fermentation d'une source carbonée au moyen de la souche *Agrobacterium tumefaciens* I-736 déposée à la collection Nationale de culture des Microorganismes (CNCM).

5 Au sein de la composition cosmétique faisant l'objet de l'invention, le succinoglycane peut non seulement jouer le rôle d'agent stabilisant du silicone insoluble non volatil dans le milieu aqueux, mais également celui d'agent stabilisant des particules solides comme des pigments et des nacres, des actifs cosmétiques comme des agents pelliculaires du type zinc pyrithione, ou de dispersions aqueuses comme des émulsions aqueuses d'huiles minérales ou végétales.

10 Selon l'invention, l'organopolysiloxane ou silicone non hydrosoluble et non volatil se trouve sous forme dispersé au sein de la composition cosmétique le renfermant. Celui-ci se présente sous forme de particules dont la taille peut être choisie en fonction de la nature de la composition cosmétique ou de la performance recherchée pour ladite composition. D'une manière générale, cette taille peut varier de 0,1 à 80 microns.

15 D'une manière préférentielle, cette taille est de l'ordre de 1 à 80 microns, tout particulièrement de l'ordre de 1 à 30 microns.

On entend par le terme composition ou formulation cosmétique tous les produits ou préparations cosmétiques comme celles décrites dans l'annexe I ("Illustrative list by category of cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet
20 1976, dite directive cosmétique.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent être formulées en un grand nombre de types de produits pour la peau et/ ou le cheveu, comme les mousses, les gels (coiffants notamment), les conditionneurs, les formulations pour le coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux, les formules de rinçage, les lotions
25 pour les mains et le corps, les produits régulant l'hydratation de la peau, les laits de toilette, les compositions démaquillantes, les crèmes ou lotions de protection contre le soleil et le rayonnement ultra-violet, les crèmes de soins, les préparations anti acnée, les analgésiques locaux, les mascaras et bien d'autres compositions du même type.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent faire appel à un
30 véhicule, ou à un mélange de plusieurs véhicules, qui sont compatibles avec une application sur le cheveu et/ou la peau. Ces véhicules peuvent être présents dans ladite composition à des concentrations comprises entre 0,5% et 99% environ, préférentiellement entre 5 et 99% environ. Le terme "compatible avec une application sur le cheveu et/ou la peau" signifie ici que le véhicule n'abime pas ou n'exerce pas
35 d'effets négatifs sur l'aspect du cheveu et/ou de la peau ou ne crée pas d'irritation de la peau et/ou l'oeil et/ou le cuir chevelu.

Les véhicules compatibles avec les applications décrites dans cette invention comprennent par exemple ceux utilisés dans les sprays, les mousses, les toniques, les

gels, les shampoings, ou les lotions de rinçage. Le choix du véhicule approprié dépendra de la nature des ingrédients utilisés, et selon que le produit formulé est censé être laissé sur la surface où il a été appliqué (par exemple sprays, mousses, lotion tonique, ou gels) ou rincé après utilisation (par exemple shampoing, conditionneur, lotions de rinçage).

- 5 Les véhicules susceptibles d'être utilisés incluent un grand nombre de produits habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques pour le cheveu et/ou la peau. Les véhicules peuvent contenir un solvant pour solubiliser ou disperser les ingrédients utilisés, avec de l'eau, des alcools en C₁-C₆, et leurs mélanges, en particulier l'eau et le
- 10 méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, et leurs mélanges. Les véhicules peuvent aussi contenir une grande variété d'autres composés comme l'acétone, les hydrocarbures (comme l'isobutane, l'hexane, le décène), les hydrocarbures halogénés (comme les fréons), le linalool, les esters (comme l'acétate d'éthyle, le phtalate de dibutyle), et des silicones volatils (en particulier les siloxanes comme le phényl pentaméthyl siloxane, le
- 15 méthoxypropyl heptaméthyl cyclotétrasiloxane, le chloropropyl pentaméthyl disiloxane, l'hydropropyl pentaméthyl disiloxane, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopenta siloxane, la cyclodiméthicone, et la diméthicone), et leurs mélanges. Lorsque ces compositions cosmétiques se présentent sous la forme de de sprays, lotions toniques, gels, ou mousses, les solvants préférentiels comprennent l'eau, l'éthanol, les
- 20 dérivés volatils de silicone, et leurs mélanges. Les solvants utilisés dans ces mélanges peuvent être miscibles ou non miscibles les uns avec les autres. Les mousses et les sprays aérosol peuvent aussi utiliser n'importe quel propulseur capable de générer les produits sous forme de mousse (dans le cas des mousses) ou sous forme de sprays fins, uniformes. A titre d'exemples, on peut citer le trichlorofluorométhane, le
- 25 dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, le propane, le n-butane, ou l'isobutane.

Dans le cas où ces compositions cosmétiques sont utilisées pour une application locale sur la peau, les véhicules doivent avoir de bonnes propriétés esthétiques, être compatibles et ne pas poser de problèmes concernant la toxicité et l'irritation.

- 30 Ces véhicules peuvent prendre un grand nombre de formes. Par exemple, les véhicules sous forme d'émulsions incluent les émulsions eau dans huile, huile dans eau, et émulsions multiples. Ces émulsions couvrent une grande plage de viscosité, de 100 à 2000000 mPa.s. . Ces émulsions peuvent aussi être délivrées sous forme de sprays en utilisant soit un dispositif de type pompe mécanique, soit sous forme d'aérosol
- 35 pressurisé par l'emploi d'un gaz propulseur. Ces véhicules peuvent aussi être délivrés sous forme de mousse. On peut citer par exemple les solvants liquides anhydres, comme les huiles, les alcools et les silicones volatils, les mélanges aqueux homogènes comme les mélanges hydroalcooliques, et les versions rhéologiquement modifiées de

ces deux systèmes, par exemple quand la viscosité du système a été augmentée par l'addition de gommes, résines, polymères, ou sels.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent en outre contenir des agents conditionneurs autres.

- 5 Parmi les agents conditionneurs pouvant être utilisés dans le cadre de cette invention, on retrouve les agents conditionneurs d'origine animale, comme les hydrolysats de protéines animales, comme le sel d'ammonium de diméthyl- ou triméthyl stéarate d'hydrolysats de collagène, de soie, de kératine ; les agents conditionneurs d'origine synthétique, plus connus sous le nom polyquaternium, comme le copolymère de la
- 10 N,N'-bis((diméthylamino)-3 propyl) urée et du oxy-1,1' bis(chloro-2) éthane ou polyquaternium-2, le copolymère du chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de l'acrylamide ou polyquaternium-7 ; les dérivés cationiques de polysaccharides, comme la cellulose cocodimonium hydroxyéthyl, le guar hydroxypropyl trimonium chlorure, l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure (JAGUAR C13S , JAGUAR C162
- 15 commercialisés par RHONE-POULENC), l'éther de poly(oxyéthanediyl-1,2) hydroxy-2 chlorure de triméthylammonium-3 propyl cellulose ou polyquaternium-10 ; les dérivés de silicones comme l'amodiméthicone, le cyclométhicone, le copolyol cétyl diméthicone, le cyclométhicone, le diméthicone copolyol, le triméthylsilyl amodiméthicone, le polyquaternium-80 ; les agents tensioactifs de type cationiques comme les halogénures
- 20 de polyalkyl ammoniums par exemple le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium.

Les agents conditionneurs sont préférentiellement choisis parmi les agents conditionneurs d'origine synthétique, en particulier les polyquaterniums -2, -7, et -10, et les dérivés cationiques de polysaccharides, comme la cellulose cocodimonium hydroxyéthyl, le guar hydroxypropyl trimonium chlorure, l'hydroxypropyl guar

25 hydroxypropyl trimonium chlorure.

On préférera utiliser les dérivés cationiques de polysaccharides, et en particulier les dérivés de guar comme le guar hydroxypropyl trimonium chlorure et l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir

30 des résines fixatives. Ces résines fixatives sont généralement présentes à des concentrations comprises entre 0.01 et 10%, préférentiellement entre 0.5 et 5%. Les résines fixatives constituants des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention sont préférentiellement choisies parmi les résines suivantes :

copolymères acrylate de méthyle / acrylamide, copolymères polyvinylméthyléther / anhydride maléique, copolymères acétate de vinyle / acide crotonique, copolymères octylacrylamide / acrylate de méthyle / butylaminoéthylméthacrylate, polyvinylpyrrolidones, copolymères polyvinylpyrrolidone / méthacrylate de méthyle, copolymères polyvinylpyrrolidone / acétate de vinyle, alcools polyvinyliques,

35

- copolymères alcool polyvinylique / acide crotonique, copolymères alcool polyvinylique / anhydride maléique, hydroxypropyl celluloses, hydroxypropyl guar, polystyrène sulfonates de sodium, terpolymères polyvinylpyrrolidone / éthyl méthacrylate/ acide méthacrylique, monométhyl éthers de poly(méthylvinyl éther / acide maléique),
- 5 polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048), les copolyesters dérivés d'acide, anhydride ou d'un diester téréphtalique et/ou isophtalique et/ou sulfoisophtalique et d'un diol, tels que
- . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4
 - 10 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
 - . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol (US-A-4 968 451)
 - . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène
 - 15 téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
 - . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyester obtenu à partir
 - 20 d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol et d'un diisocyanate (FR-A-2 334 698)
 - . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
 - 25 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 235 926)
 - . les copolymères polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol (EP-A-540374)
 - . les copolymères comprenant des unités polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate,
 - 30 d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol et d'unités polyorganosiloxanes (FR-A-2 728 915).
- De plus, des résines cationiques peuvent également être utilisées. Ces résines cationiques dérivent en tout ou partie de monomères cationiques comme par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle
- 35 quaternarisé, le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyle, ou leurs mélanges.
- De manière préférentielle, les résines fixatives seront du type polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), copolymères polytéréphtale d'éthylène

glycol / polyéthylène glycol, copolymères polytéréphtalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophtalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.

Ces résines fixatives sont préférentiellement dispersées ou solubilisées dans le véhicule choisi.

- 5 Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice.

Ces dérivés polymériques peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

- 10 . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
 . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
 . les alcools polyvinyliques
15 . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)

Les performances des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent aussi être améliorées par l'emploi d'agents plastifiants. L'agent plastifiant pourra constituer entre 0.1 à 20% de la formulation de préférence de 1 à 15%. Parmi les agents

- 20 plastifiants particulièrement utiles, on peut citer les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les silicones copolyols, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.

On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates
25 ou des agents émoullients comme les silicones ou des huiles ou corps gras utilisés à ce propos dans l'industrie cosmétique (huiles minérales, esters d'acides gras, triglycérides, silicones, ...).

- On peut également incorporer aux compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention des agents humectants, on peut citer le glycérol, le sorbitol, l'urée, le
30 collagène, la gélatine, l'aloë vera, l'acide hyaluronique, et des émoullients qui sont généralement choisis parmi les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin ...) ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson
35 ...), des dérivés de ces huiles comme les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, le perhydrosqualane, le squalène, les diols comme le 1-2-propanediol, le 1-3-butanediol, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les polyéthylèneglycols ou polypropylèneglycols, les esters gras comme

le palmitate d'isopropyl, le cocoate d'éthyl-2-hexyl, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, l'acide stéarique, l'acide béhennique, l'acide isostéarique.

Pour diminuer encore l'irritation ou l'agression du cuir chevelu, on peut aussi rajouter des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains
5 dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolysats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara, ...) ou issus de procédés de fermentation et les dérivés de ces polycarbohydrates comme les celluloses modifiées (par exemple Hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose), les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés
10 cationiques ou des dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar et carboxyméthylhydroxypropylguar).

A ces composés, on peut ajouter en association des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre,
15 parfois de quelque dizaines de nanomètres) comme du dioxyde de titane, de la silice, des sels d'aluminium utilisés généralement comme antitranspirants, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés ...

Des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN (nom de marque) ou tout
20 agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisé traditionnellement des les compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3 % en poids. La quantité de ces produits est généralement ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou levures dans les compositions cosmétiques.

25 Alternativement à ces agents chimiques, on peut parfois utiliser des agents modifiants l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels.

Pour protéger la peau et/ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, on peut ajouter à ces formulations des filtres solaires qui sont soient des composés
30 chimiques absorbant fortement le rayonnement UV comme les composés autorisés dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive ou des particules minérales, comme l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium sous forme de poudre ou de particules colloïdales, seuls ou en mélange. Ces poudres peuvent éventuellement être traitées en
35 surface pour augmenter l'efficacité de leur action anti-UV ou pour faciliter leur incorporation dans les formulations cosmétiques ou pour inhiber la photoréactivité de surface.

A ces ingrédients on rajoute généralement pour augmenter l'agrément lors de l'utilisation de la composition par le consommateur, un ou des parfums, des agents colorants parmi lesquels on peut citer les produits décrits dans l'annexe IV ("List of colouring agents allowed for use in cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique, et/ou des agents opacifiants comme des pigments. On peut aussi incorporer dans la composition des agents bactéricides ou fongicides afin d'améliorer la désinfection de la peau comme par exemple le triclosan. Des parfums, des colorants ou des pigments peuvent être ajoutés. La composition peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants, comme les polyacrylates réticulés -CARBOPOL commercialisés par GOODRICH-, les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés.... utilisés seuls ou en association, ou les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le brevet WO 92/16187 et/ou de l'eau pour amener le total des constituants de la formulation à 100 %.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

. les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylèremalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

Les compositions cosmétiques ci-dessus décrites, faisant l'objet de l'invention, peuvent être préparées selon différents modes opératoires.

Elles peuvent être obtenues en mettant en oeuvre des techniques opérant à chaud en mettant en oeuvre des moyens de malaxage très cisailants ou des techniques réalisables à température ordinaire utilisant des outils conventionnels non hautement cisailants.

Une première technique opératoire consiste en la mise en oeuvre d'homogénéiseurs hautement cisailants, tels que moulins colloïdaux ou UltraTurrax, et ce à chaud. Ainsi lesdites compositions peuvent être obtenues, comme décrit dans US-A-4,788,006, en réalisant les étapes suivantes :

- mélange de l'agent tensioactif ou des agents tensioactifs de la composition avec l'eau à l'aide d'un agitateur conventionnel du type turbine par exemple,
- chauffage à une température de l'ordre de 30 à 90°C, augmentation de l'agitation jusqu'à création d'un vortex et addition du succinoglycane
- 5 - addition des additifs autres que le ou les silicones non hydrosolubles et non volatils, dans les mêmes conditions d'agitation
- ajout du ou des silicones non hydrosolubles et non volatils et homogénéisation de la composition à l'aide d'un homogénéiseur, jusqu'à obtenir la taille désirée de particules de silicone(s) non hydrosoluble(s) et non volatil(s)
- 10 - et refroidissement de la composition jusqu'à température ambiante sous agitation à l'aide d'un agitateur du type turbine par exemple.

Les compositions cosmétiques ainsi obtenues présentent une distribution hétérogène de particules de silicone(s) non hydrosoluble(s) et non volatil(s) ; celle-ci peut aller de 2 à 55 microns.

- 15 Il est préférable, selon l'invention de mettre en oeuvre des techniques opératoires faisant intervenir des moyens de malaxages conventionnels non hautement cisaillants, permettant de régler la taille des particules et d'opérer à température ambiante.

- Le principe de ces techniques opératoires consiste en la préparation d'une préémulsion aqueuse concentrée stabilisée dudit silicone non hydrosoluble et non volatil à l'aide d'au
- 20 moins un agent tensioactif et d'une partie de la quantité totale de succinoglycane présent dans la composition cosmétique, puis en l'introduction de cette préémulsion stabilisée dans le milieu aqueux contenant la partie restante de succinoglycane et les autres additifs de la composition cosmétique.

- Un premier mode opératoire, selon ce principe, consiste à préparer une préémulsion
- 25 stabilisée, selon un procédé semblable à celui décrit dans EP-A-665 861.

Selon ce procédé, une préémulsion stabilisée est préparée par simple malaxage à température ambiante, d'un mélange constitué de

- . 100 parties en poids de silicone(s) non hydrosoluble(s) et non volatil(s)
- . de 2 à 20 parties en poids, de préférence 3 à 15 parties en poids d'eau
- 30 . de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence 1 à 10 parties en poids d'agent(s) tensioactif(s)
- . et de 0,05 à 3 parties en poids, de préférence de 0,05 à 1 partie en poids de succinoglycane

- les quantités respectives des différents constituants de l'émulsion étant telles que la
- 35 viscosité de la phase formée par l'eau, le ou les agent(s) tensioactif(s) et le succinoglycane soit voisine ou supérieure à celle de la phase formée par le ou les silicone(s) non hydrosoluble(s) et non volatil(s).

Le malaxage est réalisé pendant une durée et dans des conditions de cisaillement suffisantes pour obtenir une émulsion du type "huile dans eau" de granulométrie de l'ordre de 0,1 à 5 microns, de préférence de l'ordre de 0,2 à 3 microns.

- Cette préémulsion, qui présente un extrait sec en silicone non hydrosoluble et non volatil pouvant aller jusqu'à 98% en poids, est, éventuellement après dilution, introduite dans le reste de la composition cosmétique contenant la quantité restante de succinoglycane, au moins un agent tensioactif et les autres additifs éventuels de la composition ; la quantité de préémulsion introduite et des autres constituants de la composition cosmétique étant tels que ladite composition cosmétique aqueuse comprenne
- de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au moins un agent tensioactif
 - de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10% en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
 - et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids d'un succinoglycane.

- Un deuxième mode opératoire, selon le même principe, mettant en oeuvre des moyens de malaxages traditionnels non hautement cisailants du type pâle raclante, considéré comme préférentiel et constituant un deuxième objet de l'invention, consiste à préparer d'abord une première préémulsion aqueuse constituée de
- de 70 à 96 parties en poids d'au moins silicone non hydrosoluble et non volatil,
 - de 0,01 à 20 parties en poids d'au moins un agent tensioactif,
 - le complément à 100 parties en poids étant réalisé par de l'eau, la quantité d'eau présente étant d'au moins 3 parties en poids,
- et à y introduire de 0,01 à 5 parties en poids de succinoglycane sous forme d'une solution aqueuse pour obtenir une préémulsion stabilisée dont la concentration en silicone non hydrosoluble et non volatil est de l'ordre de 20 à 80% en poids, de préférence de l'ordre de 50 à 70% en poids.

- La première préémulsion peut être préparée, et ce de façon non limitative, de la manière suivante.

- Le silicone non hydrosoluble et non volatil est introduit dans un réacteur conventionnel équipé d'une agitation faiblement cisailante de type pâle raclante. L'addition de l'eau et du ou des tensioactifs est réalisée à température ambiante, à une vitesse qui n'est pas critique, l'emploi d'un prémélange eau/tensioactifs pouvant être réalisé pour des raisons de commodités. L'agitation est maintenue pendant un temps nécessaire à l'obtention de la granulométrie souhaitée, ce temps variant de quelques minutes à quelques dizaines de minutes en fonction de l'équipement utilisé.

Les conditions de malaxage (durée et cisaillement) sont telles que la première préémulsion, ainsi que la préémulsion stabilisée sont du type "huile dans eau" et présentent une granulométrie de l'ordre de 1 à 75 microns, de préférence de l'ordre de 1 à 30 microns.

- 5 La préémulsion stabilisée, qui présente un extrait sec en silicone non hydrosoluble et non volatil pouvant aller jusqu'à 80% en poids, est diluée si nécessaire jusqu'à un extrait sec en silicone non hydrosoluble et non volatil ne dépassant pas 70% en poids, de préférence de l'ordre de 50 à 70% en poids, et introduite dans le reste de la composition cosmétique contenant la quantité restante de succinoglycane, un ou des agent(s)
- 10 tensioactif(s) et les autres additifs éventuels de la composition, la quantité de préémulsion stabilisée introduite, la quantité restante de succinoglycane, la quantité d'agent(s) tensioactif(s) et des autres additifs éventuels de la composition cosmétique étant telles que ladite composition cosmétique aqueuse comprenne

- de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au
- 15 moins un agent tensioactif
- de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10% en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
- et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids d'un succinoglycane.

- 20 Le ou les agent(s) tensioactif(s) mis en oeuvre pour réaliser la mise en préémulsion stabilisée du ou des silicone(s) non hydrosoluble(s) et non volatil(s) selon les deux modes opératoires décrits, peuvent être du même type que ceux déjà mentionnés ci-dessus. D'une manière préférentielle, ceux-ci sont des alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylénés
- 25 (oxyéthylène, oxypropylène), et de manière encore plus préférentielle des alcools de type laurique éthoxylés comprenant de 5 à 12 motifs oxyalkylénés.

- Le choix du ou des agents tensioactifs est de préférence effectué non seulement sur la base de leurs propriétés émulsifiantes mais aussi sur la base de la charge nette résiduelle de la particule de silicone non hydrosoluble et non volatil, mesurée par le
- 30 potentiel zéta, cette charge nette pouvant être ajustée de façon à optimiser l'affinité de la dispersion pour une surface donnée (cheveu ou peau).

- La taille des particules est en outre contrôlée par la nature du ou des tensioactifs, et par la position dans le diagramme de phase ternaire eau - silicone non hydrosoluble et non volatil - tensioactif (s), c'est-à-dire par la concentration en agent tensio-actif dans ladite
- 35 préémulsion stabilisée par rapport à la quantité d'eau présente.

A titre de règle générale, dans le cas d'une huile polydiméthyl siloxane de viscosité supérieure à 50000 mPa.s. à 25°C et constituant au moins 80% de la dispersion finale, les petites tailles seront obtenues par l'emploi de grandes quantités de tensioactifs par

rapport à l'eau, les grandes tailles par l'emploi de faibles quantités de tensioactifs par rapport à l'eau.

Un troisième objet de l'invention consiste en l'utilisation d'au moins un succinoglycane comme agent de stabilisation des compositions cosmétiques aqueuses
5 comprenant au moins un silicone non hydrosoluble et non volatil et au moins un agent tensioactif.

Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit succinoglycane est utilisé en quantité telle que ladite composition cosmétique aqueuse comprenne
10 - de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au moins un agent tensioactif
- de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10 % en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
- et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids de succinoglycane.

15 La nature des succinoglycanes, du ou des agent(s) tensioactif(s), du ou des silicone(s) non hydrosoluble(s) et non volatil(s) et des autres additifs éventuels présents dans lesdites compositions a déjà été donnée ci-dessus.

Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé de stabilisation des compositions cosmétiques aqueuses comprenant au moins un silicone non hydrosoluble
20 et non volatil et au moins un agent tensioactif, par addition d'au moins un succinoglycane auxdites compositions.

Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit succinoglycane est additionné en quantité telle que ladite composition cosmétique aqueuse stabilisée comprenne
25 - de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au moins un agent tensioactif
- de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10 % en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
- et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids de succinoglycane.

30 La nature des succinoglycanes, du ou des agent(s) tensioactif(s), du ou des silicone(s) non hydrosoluble(s) et non volatil(s) et des autres additifs éventuels présents dans lesdites compositions a déjà été donnée ci-dessus.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

35 **EXEMPLE 1**

préparation d'une émulsion concentrée calibrée (2µm) de polydiméthylsiloxane

Dans un réacteur inox d'un volume de 2 litres muni d'un agitateur de type pale raclante, on introduit 950g de Mirasil DM 500000 (polydiméthylsiloxane commercialisé par Rhône-

Poulenc). Sous agitation, on ajoute 100 grammes d'une solution de laureth-8 dans l'eau distillée contenant 85g de matière active (lauryl alcool contenant 8 motifs oxyéthylénés). Le mélange résiduel est agité pendant cinq minutes et on obtient alors une émulsion monodispersée dont la taille moyenne des particules est de 2 microns.

5

EXEMPLE 2préparation d'une émulsion concentrée calibrée (20µm) de polydiméthylsiloxane

Dans un réacteur inox d'un volume de 2 litres muni d'un agitateur de type pale raclante, on introduit 950g de Mirasil DM 500000 (polydiméthylsiloxane commercialisé par Rhône-Poulenc). Sous agitation, on ajoute 100 grammes d'une solution de laureth-8 dans l'eau distillée contenant 45g de matière active. Le mélange résiduel est agité pendant cinq minutes et on obtient alors une émulsion monodispersée dont la taille moyenne des particules est de 20 microns.

10

15 **EXEMPLE 3**stabilisation d'une émulsion concentrée calibrée (2µm ou 20µm) de polydiméthylsiloxane

A 0,553 kg de l'émulsion concentrée préparée dans l'exemple 1 ou 2, on ajoute sous agitation 0,447 kg une solution de Rhéozan (commercialisé par Rhône-Poulenc) dans l'eau contenant 10g de matière active. On obtient ainsi une émulsion stable D ou H contenant 50% de Mirasil DM 500000 et 0,1% de Rhéozan.

20

La stabilité de cette émulsion après 24 heures à 20°C et 40°C, est comparée à celle de l'émulsion A ou E ne contenant pas d'agent stabilisant, à celle de l'émulsion B ou F stabilisée par 0,1% de gomme xanthane et à celle de l'émulsion C ou G stabilisée par 0,3% de gomme xanthane.

25 Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant

composition (% en poids)	EMULSION							
	A	B	C	D	E	F	G	H
DM 500000	50	50	50	50	50	50	50	50
gomme xanthane	0	0,1	0,3	0	0	0,1	0,3	0
rhéozan	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1
taille microns	2	2	2	2	20	20	20	20
stabilité								
20°C/24 hrs	crémage	crémage	stable	stable	crémage	crémage	stable	stable
45°C/24 hrs	crémage	crémage	stable	stable	crémage	crémage	crémage	stable

On constate que le rhéozan présente des propriétés stabilisantes supérieures à celles de la gomme xanthane et que son emploi permet de diminuer considérablement la concentration en biopolymère.

5 **EXEMPLE 4**

stabilité en formule shampooing

Une formule type de shampooing est préparée par mélange dans l'eau distillée de sodium laureth-2 sulfate (pour obtenir 9% en poids de matière active - Empicol ESB/3M commercialisé par Albright & Wilson) et de sodium coco amphoacétate (pour obtenir 3% en poids de matière active - Miranol Ultra C32 commercialisé par Rhône-Poulenc). La viscosité est ajustée par ajout de chlorure de sodium. Différentes quantités de gomme xanthane ou de rhéozan sont ensuite ajoutées. On obtient ainsi des bases shampooings.

Les émulsions concentrées D, H, B, F, C et G sont directement incorporées dans cette base shampooing pour obtenir une formulation shampooing présentant une concentration de 2% en silicones. On obtient des formulations D', H', B', F', C' et G'.

La stabilité des formulations D' et H' contenant 0,1% de rhéozan, après 24 heures à 20°C et 40°C, est comparée à celle des émulsions A' et E' ne contenant pas d'agent stabilisant, à celle des émulsions B' et F' stabilisées par 0,1% de gomme xanthane et à celle des émulsion C' et G' stabilisée par 0,3% de gomme xanthane.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant

composition (% en poids)	FORMULATION							
	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'
émulsion concentrée incorporée	A	B	C	D	E	F	G	H
concentration en silicone	2	2	2	2	2	2	2	2
gomme xanthane totale	0	0,1	0,3	0	0	0,1	0,3	0
rhéozan total	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1
taille microns	2	2	2	2	20	20	20	20
stabilité								
20°C/24 hrs	crémage	crémage	stable	stable	crémage	crémage	stable	stable
45°C/24 hrs	crémage	crémage	stable	stable	crémage	crémage	crémage	stable

- On constate que le rhéozan présente des propriétés stabilisantes supérieures à celles de la gomme xanthane en formulation shampoing et que son emploi permet de diminuer considérablement la concentration en biopolymère. La réduction de cette concentration permet de diminuer la contribution négative des biopolymères à certaines caractéristiques cosmétiques de la formulation.

EXEMPLE 5

shampoing 2-en-1

- On prépare comme ci-après indiqué, un shampoing 2-en-1 de composition suivante:

INGREDIENTS	% en poids
Sodium Laureth-2 Sulfate (27% de matière active)	30.0
Miranol Ultra C32 (sodium coco ampho acetate)	6
émulsion concentrée H	2.0
Lauramide de DEA (Lauramide de diéthanolamine)	2.0
Glycol Distearate	2.0
PEG-150 Distearate (distéarate de polyéthylène glycol à 150 motifs oxyéthylènes)	1.5
Rheozan total	0.1
Germaben II (conservateur) (Propylene glycol +)Diazolinidyl urée + Methylparaben + Propylparaben)	0,2
parfum	0,05
Polysorbate 20 (ester de sorbitan à 20 motifs oxyéthylènes)	0,2
acide citrique	pour obtenir un pH =7
eau distillée	qsp 100

- On disperse le Rheozan dans l'eau sous agitation. On ajoute ensuite le conservateur et maintient l'agitation jusqu'à dissolution complète. Le Sodium Laureth Sulfate et le Miranol Ultra C32 sont ensuite ajoutés par portions sous agitation modérée. L'agitation est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un milieu homogène. On introduit le Lauramide de DEA, on chauffe à $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ et ajoute le distéarate d'éthylène glycol et le distéarate de PEG-150. Lorsque le milieu devient homogène, on refroidit à température ambiante

sous agitation. On ajoute graduellement l'émulsion concentrée H et le mélange Polysorbate 20 / parfum. Le milieu est agité jusqu'à complète dispersion. Le pH est ensuite ajusté à 7 avec de l'acide citrique.

On obtient un liquide perlescent présentant une viscosité de 3500 ± 500 mPa.s.

5 (Brookfield, spindle n°4, 10 tours/minute, 25°C), et un pH 7.

Les performances de cette formulation sont validées par un panel d'analyse sensorielle et sont jugées satisfaisantes sur l'aspect pouvoir conditionneur.

10

EXEMPLE 6
shampooing conditionneur

On prépare comme ci-après indiqué, un shampooing conditionneur de composition suivante:

15

ingrédients	% en poids
JAGUAR C13S	0.5
eau distillée	41
sodium laureth sulfate (solution à 27% d'extrait sec)	40
eau distillée	13.5
cocoamido propyl betaine (solution à 30% d'extrait sec)	4
émulsion concentrée H	1
Rheozan total	0.1
conservateur	0.1
parfum	0,05
hydroxyde de sodium (solution à 25%)	pour obtenir un pH = 6,5

Le Jaguar C13S est dissous sous agitation dans l'eau distillée. Le laureth sulfate de sodium, préalablement dissous dans l'eau, y est ensuite introduit. La cocoamido propyl betaine est ajoutée et le milieu obtenu est agité jusqu'à homogénéité. Le rhéozan est
20 alors incorporé. L'émulsion concentrée H est ensuite dispersée lentement dans le milieu. Le conservateur et le parfum sont alors ajoutés. La viscosité est ajustée ainsi que le pH par ajout d'hydroxyde de sodium.

Les performances de cette formulation sont validées par un panel d'analyse sensorielle et sont jugées satisfaisantes sur l'aspect peignabilité sur cheveu mouillé.

25

EXEMPLE 7**Savon**

On prépare un pain de savon de composition suivante :

ingrédients	% en poids
Geropon AS-200 (cocoiséthionate de sodium)	64,82
acide stéarique	11,24
base savon	8,54
Geropon T-77 (N méthyl-N oleyltaurate de sodium)	3,80
iséthionate de sodium (55%)	4,32
butylhydroxytoluène	0,01
EDTA (sel de sodium de l'éthylène diamine tetraacétate)	0,05
émulsion concentrée H	3,30
dioxyde de titane	0,30
huile parfumante	0,50
eau	3,12

REVENDICATIONS

1) Composition cosmétique aqueuse pour le cheveu et/ou la peau, comprenant au moins un agent tensioactif, au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil et un agent stabilisant biopolymère, ladite composition étant caractérisée en ce que ledit agent stabilisant biopolymère est un succinoglycane.

2) Composition selon la revendication 1), caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au moins un agent tensioactif
- de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10 % en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
- et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids d'un succinoglycane.

3) Composition selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que ledit organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil se présente sous forme de particules dispersées de taille de l'ordre de 0,1 à 80 microns, de préférence de l'ordre de 1 à 80 microns, tout particulièrement de l'ordre de 1 à 30 microns.

4) Procédé de préparation de la composition cosmétique aqueuse faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisé en l'obtention d'une préémulsion aqueuse concentrée stabilisée dudit silicone non hydrosoluble et non volatil à l'aide d'au moins un agent tensioactif et d'une partie de la quantité totale de succinoglycane présent dans la composition cosmétique, puis en l'introduction de cette préémulsion stabilisée dans le milieu aqueux comprenant la partie restante de succinoglycane.

5) Procédé selon la revendication 4), caractérisé en ce que ladite préémulsion aqueuse concentrée stabilisée dudit silicone non hydrosoluble et non volatil est obtenue par préparation d'une première préémulsion aqueuse constituée de

- de 70 à 96 parties en poids d'au moins un silicone non hydrosoluble et non volatil,
- de 0,01 à 20 parties en poids d'au moins un agent tensioactif,
- le complément à 100 parties en poids étant réalisé par de l'eau, la quantité d'eau présente étant d'au moins 3 parties en poids,

et introduction dans ladite première préémulsion, de 0,01 à 5 parties en poids de succinoglycane sous forme d'une solution aqueuse pour obtenir une préémulsion

stabilisée dont la concentration en silicone non hydrosoluble et non volatil est de l'ordre de 20 à 80% en poids, de préférence de l'ordre de 50 à 70% en poids.

5 6) Procédé selon la revendication 5), caractérisé en ce que la première préémulsion, ainsi que la préémulsion stabilisée sont du type "huile dans eau" et présentent une granulométrie de l'ordre de 1 à 75 microns, de préférence de l'ordre de 1 à 30 microns.

10 7) Procédé selon la revendication 5) ou 6), caractérisé en ce que ladite préémulsion concentrée stabilisée est diluée si nécessaire jusqu'à un extrait sec en silicone non hydrosoluble et non volatil ne dépassant pas 70% en poids, de préférence de l'ordre de 50 à 70% en poids, et introduite dans le reste de la composition cosmétique contenant la quantité restante de succinoglycane, un ou des agent(s) tensioactif(s) et les autres additifs éventuels de la composition, la quantité de
15 préémulsion stabilisée introduite, la quantité restante de succinoglycane, la quantité d'agent(s) tensioactif(s) et des autres additifs éventuels de la composition cosmétique étant telles que ladite composition cosmétique aqueuse comprenne
- de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au moins un agent tensioactif
20 - de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10% en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
- et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids d'un succinoglycane.

25 8) Utilisation d'au moins un succinoglycane comme agent de stabilisation des compositions cosmétiques aqueuses comprenant au moins un silicone non hydrosoluble et non volatil et au moins un agent tensioactif.

30 9) Utilisation selon la revendication 8), caractérisée en ce que ledit succinoglycane est utilisé en quantité telle que ladite composition cosmétique aqueuse comprenne
- de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au moins un agent tensioactif
- de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10 % en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
35 - et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids de succinoglycane.

10) Procédé de stabilisation des compositions cosmétiques aqueuses comprenant au moins un silicone non hydrosoluble et non volatil et au moins un agent tensioactif, par addition d'au moins un succinoglycane auxdites compositions.

- 5 11) Procédé selon la revendication 10) caractérisé en ce que ledit succinoglycane est additionné en quantité telle que ladite composition cosmétique aqueuse stabilisée comprenne
- de l'ordre de 1 à 60% en poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25% en poids, d'au moins un agent tensioactif
- 10 - de l'ordre de 0,05 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10 % en poids, d'au moins un organopolysiloxane non hydrosoluble et non volatil
- et de l'ordre de 0,01 à 5% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 0,5% en poids de succinoglycane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 500 423 A (L'OREAL) 26 August 1992 see the whole document ---	1-11
A	EP 0 422 997 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 17 April 1991 see the whole document ---	1-11
A	EP 0 524 859 A (L'OREAL) 27 January 1993 see the whole document ---	1-11
A	GB 2 164 558 A (L'OREAL) 26 March 1986 see the whole document ---	1-11
A	EP 0 463 780 A (UNILEVER) 2 January 1992 see the whole document ---	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 1998

Date of mailing of the international search report

15/04/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/FR 97/02189

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 658 596 A (RHONE-POULENC SPECIALTY CHEMICALS CO.) 21 June 1995 see the whole document -----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 500423 A	26-08-92	FR 2672899 A AT 133330 T AU 666840 B AU 1107692 A CA 2061495 A DE 69207790 D DE 69207790 T ES 2082393 T JP 4327523 A	21-08-92 15-02-96 29-02-96 27-08-92 20-08-92 07-03-96 30-05-96 16-03-96 17-11-92
EP 422997 A	17-04-91	FR 2652820 A CA 2027011 A JP 3188197 A JP 6078552 B KR 9310380 B PT 95534 A US 5104566 A	12-04-91 10-04-91 16-08-91 05-10-94 23-10-93 14-08-91 14-04-92
EP 524859 A	27-01-93	FR 2679447 A AT 131718 T CA 2074664 A DE 69206910 D DE 69206910 T ES 2081069 T JP 5194155 A US 5702690 A	29-01-93 15-01-96 26-01-93 01-02-96 23-05-96 16-02-96 03-08-93 30-12-97
GB 2164558 A	26-03-86	LU 85549 A AU 589372 B AU 4766685 A BE 903280 A CA 1257544 A CH 666810 A DE 3533601 A DK 427585 A FR 2570599 A JP 2008111 C JP 7045380 B JP 61078710 A NL 8502581 A	03-04-86 12-10-89 27-03-86 20-03-86 18-07-89 31-08-88 03-04-86 22-03-86 28-03-86 11-01-96 17-05-95 22-04-86 16-04-86

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2164558 A		US 4749565 A	07-06-88
EP 463780 A	02-01-92	GB 2245279 A	02-01-92
		AT 133064 T	15-02-96
		AU 636231 B	22-04-93
		AU 7846091 A	02-01-92
		CA 2022901 A,C	21-12-91
		DE 69116448 D	29-02-96
		DE 69116448 T	20-06-96
		ES 2082139 T	16-03-96
		IN 171889 A	30-01-93
		JP 1900717 C	27-01-95
		JP 4243812 A	31-08-92
		JP 6021051 B	23-03-94
		KR 9614778 B	19-10-96
EP 658596 A	21-06-95	AU 8040894 A	22-06-95
		JP 7203871 A	08-08-95
		NZ 270124 A	25-09-96
		US 5633028 A	27-05-97

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. e internationale No

PCT/FR 97/02189

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/48 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 500 423 A (L'OREAL) 26 août 1992 voir le document en entier ---	1-11
A	EP 0 422 997 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 17 avril 1991 voir le document en entier ---	1-11
A	EP 0 524 859 A (L'OREAL) 27 janvier 1993 voir le document en entier ---	1-11
A	GB 2 164 558 A (L'OREAL) 26 mars 1986 voir le document en entier ---	1-11
A	EP 0 463 780 A (UNILEVER) 2 janvier 1992 voir le document en entier ---	1-11
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 avril 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/04/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fischer, J.P.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. le Internationale No

PCT/FR 97/02189

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités. avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 658 596 A (RHONE-POULENC SPECIALTY CHEMICALS CO.) 21 juin 1995 voir le document en entier -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. le Internationale No

PCT/FR 97/02189

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 500423 A	26-08-92	FR 2672899 A	21-08-92
		AT 133330 T	15-02-96
		AU 666840 B	29-02-96
		AU 1107692 A	27-08-92
		CA 2061495 A	20-08-92
		DE 69207790 D	07-03-96
		DE 69207790 T	30-05-96
		ES 2082393 T	16-03-96
		JP 4327523 A	17-11-92
EP 422997 A	17-04-91	FR 2652820 A	12-04-91
		CA 2027011 A	10-04-91
		JP 3188197 A	16-08-91
		JP 6078552 B	05-10-94
		KR 9310380 B	23-10-93
		PT 95534 A	14-08-91
		US 5104566 A	14-04-92
EP 524859 A	27-01-93	FR 2679447 A	29-01-93
		AT 131718 T	15-01-96
		CA 2074664 A	26-01-93
		DE 69206910 D	01-02-96
		DE 69206910 T	23-05-96
		ES 2081069 T	16-02-96
		JP 5194155 A	03-08-93
		US 5702690 A	30-12-97
GB 2164558 A	26-03-86	LU 85549 A	03-04-86
		AU 589372 B	12-10-89
		AU 4766685 A	27-03-86
		BE 903280 A	20-03-86
		CA 1257544 A	18-07-89
		CH 666810 A	31-08-88
		DE 3533601 A	03-04-86
		DK 427585 A	22-03-86
		FR 2570599 A	28-03-86
		JP 2008111 C	11-01-96
		JP 7045380 B	17-05-95
		JP 61078710 A	22-04-86
		NL 8502581 A	16-04-86

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. e Internationale No

PCT/FR 97/02189

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2164558 A		US 4749565 A	07-06-88
EP 463780 A	02-01-92	GB 2245279 A	02-01-92
		AT 133064 T	15-02-96
		AU 636231 B	22-04-93
		AU 7846091 A	02-01-92
		CA 2022901 A,C	21-12-91
		DE 69116448 D	29-02-96
		DE 69116448 T	20-06-96
		ES 2082139 T	16-03-96
		IN 171889 A	30-01-93
		JP 1900717 C	27-01-95
		JP 4243812 A	31-08-92
		JP 6021051 B	23-03-94
		KR 9614778 B	19-10-96
EP 658596 A	21-06-95	AU 8040894 A	22-06-95
		JP 7203871 A	08-08-95
		NZ 270124 A	25-09-96
		US 5633028 A	27-05-97